Untersuchungen über isomorphen Ersatz der Elemente in Alkali-Erdalkali-Phosphaten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

FRANZ STECKENREITER
aus Nieder-Roden

1 9 4 0

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

1. Gutachter: Dozent Dr. R. KLEMENT
2. Gutachter: Prof. Dr. R. NACKEN

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1940

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 30

Sonderdruck aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 245 (1940), Heft 3

Printed in Germany

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Aus Untersuchungen von D. McConnell[1]), G. Hägele und F. Machatschki[2]) und R. Klement[3]) geht hervor, daß das Gitter des Apatits vollständig erhalten bleibt, wenn der Phosphor zum Teil oder auch ganz durch Silicum und/oder Schwefel ersetzt wird. Zum Wertigkeitsausgleich muß dabei das Calcium durch das einwertige Natrium oder das dreiwertige Cer ersetzt werden. Durch solchen isomorphen Ersatz entstehen Stoffe wie Ellestadit $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3F_2$[1]), Britholith $Ca_4Ce_6(SiO_4)_6F_2$[2]) und Natrium-Calciumsulfatapatit $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$[3]). Ellestadit und Natrium–Calciumsulfatapatit lassen sich auf sehr einfache Weise durch Zusammensintern der Komponenten darstellen. Im Apatit kann aber auch das Calcium durch andere Erdalkalien und durch Blei und Cadmium ersetzt werden, wie dies aus Arbeiten von R. Klement über die Hydroxylapatite insbesondere hervorgeht[4]).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche sollen zeigen, ob in Analogie zu den isomorphen Erscheinungen beim Apatit auch in Alkali–Calciumphosphaten das Calcium durch Strontium und Barium einerseits und der Phosphor durch Silicium und Schwefel andererseits ohne Strukturänderung vertreten werden können. Natrium–Calciumphosphat insbesondere — erstmalig von H. Rose[5]) dargestellt — besitzt große Bedeutung in den durch Sinter- und

[1]) D. McConnell, Am. Mineralogist **22** (1937), 977.

[2]) G. Hägele u. F. Machatschki, Naturwiss. **27** (1939), 132.

[3]) R. Klement, Naturwiss. **27** (1939), 568.

[4]) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **240** (1938), 31; **242** (1939), 215; **245** (1940), 229.

[5]) H. Rose, Pogg. Ann. **77** (1849), 292.

Schmelzaufschluß von Rohphosphaten entstandenen Glühphosphaten, wie z. B. in dem „Rhenaniaphosphat" nach A. Messerschmitt[1]). Wegen dieser großen Bedeutung sind besonders in neuerer Zeit mehrere Arbeiten über das Natrium-Calciumphosphat unternommen worden[2,3]).

Das Natrium–Calciumphosphat tritt in zwei verschiedenen Formen und damit in zwei Strukturen auf, nämlich einer bei höherer Temperatur beständigen α-Struktur oder Hochtemperaturform (H.T.) und einer bei niedriger Temperatur beständigen β-Struktur oder Niedertemperaturform (N.T.). Diese Modifikationen sind schon von L. Ouvrard[4]) beobachtet worden, der feststellte, daß die N.T. rhombisch und die H.T. hexagonal kristallisiert. Die Isomorphie der N.T. mit Kaliumsulfat ermöglichte die Bestimmung der Gitterkonstanten dieser Modifikation durch R. Klement und P. Dihn[3]). Die Gitterkonstanten der H.T. werden in Fortsetzung dieser Arbeit ermittelt werden.

Alkali–Strontium- und Alkali–Bariumphosphate

a) Darstellung der Verbindungen

Um die isomorphe Vertretbarkeit des Calciums im Natrium–Calcium- bzw. Kalium–Calciumphosphat durch Strontium und Barium zu prüfen, wurden erstmalig derartige Verbindungen in Analogie zum Natrium–Calciumphosphat dargestellt, und zwar

$$NaSrPO_4 \qquad NaBaPO_4 \qquad KSrPO_4 \qquad KBaPO_4.$$

Sie wurden erhalten nach den Gleichungen:

$$2\,MeHPO_4 + Na_2CO_3 = 2\,NaMePO_4 + H_2O + CO_2$$
$$MeHPO_4 + KNO_3 = KMePO_4 + HNO_3$$

Die Ausgangsmaterialien, sekundäres Strontiumphosphat bzw. sekundäres Bariumphosphat, wurden dargestellt nach H. Barthe[5]) bzw. nach R. Klement und P. Dihn[6]). Die zur Darstellung der Alkali–Erdalkaliphosphate notwendigen Komponenten wurden im

[1]) A. Messerschmitt, Z. angew. Chem. **35** (1922), 537.

[2]) H. H. Franck, R. Frank, M. A. Bredig u. E. Kanert, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 1; **237** (1938), 49.

[3]) R. Klement u. P. Dihn, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 40.

[4]) L. Ouvrard, Compt. rend. **106** (1888), 1600 u. Ann. Chim. (6) **16** (1889), 307.

[5]) H. Barthe, Compt. rend. **114** (1892), 1268.

[6]) R. Klement u. P. Dihn, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

stöchiometrischen Verhältnis in feingepulverter Form durch mehrfaches Sieben innig vermischt und dann 2 Stunden in einem Aluminiumoxydschiffchen bei 900° gesintert. Hierauf wurde das Sinterprodukt noch einmal pulverisiert und weitere 2 Stunden bei 900° geglüht. Die Vollständigkeit des Umsatzes wurde durch Feststellung des Gewichtsverlustes kontrolliert.

Beispiel: Darstellung von Natrium–Bariumphosphat.

15 g sekundäres Bariumphosphat wurden mit 3,405 g Natriumcarbonat gut vermischt. Von dieser Mischung wurden 4,403 g im Schiffchen geglüht. Nach 2 stündigem Glühen bei 900° betrug der Gewichtsverlust 0,500 g. Hierauf wurde pulverisiert und noch einmal 2 Stunden geglüht. Der gesamte Glühverlust betrug danach 0,548 g (berechnet 0,549 g). Die übrigen Verbindungen wurden auf die gleiche Weise erhalten.

Die Darstellung der H.T. gelang nur dann, wenn die geschmolzene Substanz möglichst rasch abgekühlt wurde. Dies geschah auf folgende Weise: Die bei 900° hergestellten Verbindungen wurden fein pulverisiert, mit Kollodium zu einer zähen Paste verrieben und zu einem Stäbchen von etwa 0,4 cm Durchmesser gepreßt. Dieses wurde mittels Kollodium an der Unterseite eines Aluminiumoxydtiegels aufgehängt und so im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen. Dabei wurde so verfahren, daß sich kleine Tröpfchen bildeten, die bei genügender Größe abtropften und in eine kalte Porzellanschale fielen, in der sie sich rasch abkühlen konnten.

Außer durch Zusammensintern oder Schmelzen der Komponenten wurde Natrium–Bariumphosphat auch auf nassem Wege dargestellt nach R. Klement und P. Dihn[1]). Hierbei wird ein wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung $NaBaPO_4 \cdot 10H_2O$ erhalten, aus dem das Kristallwasser durch Erhitzen auf 150° ausgetrieben wird. Das so erhaltene wasserfreie Natrium–Bariumphosphat wurde röntgenographisch untersucht.

Es wurde versucht, auf die gleiche Art Kalium–Bariumphosphat darzustellen. Sekundäres Bariumphosphat wurde zunächst mit Kaliumphosphat-Pufferlösung der Stufe $p_H = 11$ bei 40° geschüttelt. Hierbei zeigte sich aber, daß trotz der gleichen Versuchsbedingungen

[1]) R. Klement u. P. Dihn, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

der saure Wasserstoff des sekundären Bariumphosphats nicht durch Kalium ersetzt wurde. Nach 30 tägigem Schütteln war das sekundäre Bariumphosphat unverändert (Analysenergebnis: $Ba : PO_4 = 1 : 1{,}01$). Die Versuche wurden hierauf mit Kaliumphosphat-Pufferlösung der Stufe $p_H = 12{,}0$ wiederholt. Während der Versuchszeit änderte sich das Verhältnis $Ba : PO_4$ folgendermaßen:

nach	8	Tagen	1 : 0,784
„	14	„	1 : 0,766
„	35	„	1 : 0,675.

Nach weiteren 14 Tagen trat keine Änderung mehr ein. Das Verhältnis $Ba : PO_4 = 1 : 0{,}675$ entspricht nahezu dem des tertiären Bariumphosphats ($Ba : PO_4 = 1 : 0{,}666$). Demnach war das sekundäre Bariumphosphat in tertiäres übergegangen, was auch durch Röntgenuntersuchung bestätigt wurde. Kalium–Bariumphosphat ließ sich also analog dem Natrium–Bariumphosphat auf nassem Wege nicht darstellen. Es erscheint sonderbar, daß sich Natrium-Bariumphosphat trotz der sehr verschiedenen Ionenradien des Natriums (0,96 Å) und des Bariums (1,43 Å) sehr leicht bildet, während das Kalium–Bariumphosphat nicht entsteht, obwohl der Ionenradius des Kaliums (1,33 Å) dem des Bariums viel ähnlicher ist. Ein Grund für dieses verschiedene Verhalten konnte bisher noch nicht gefunden werden.

b) Röntgenuntersuchung der erhaltenen Stoffe

Die auf die beschriebene Art erhaltenen Stoffe wurden der Röntgenuntersuchung unterworfen. Es wurde dabei nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit Kupfer-K_α-Strahlung bei 35 kV und 15 mA gearbeitet. Der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm, die Belichtungszeit 5 Stunden.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die N.T. des Natrium–Calciumphosphats mit den N.T. von Natrium–Strontium- und Natrium–Bariumphosphat keine Übereinstimmung zeigt. Eigenartigerweise ist aber das Diagramm des bei 700° hergestellten Natrium–Strontiumphosphats (Abb. 1 c) sehr ähnlich dem Diagramm der H.T. des Natrium–Calciumphosphats (vgl. Abb. 1). Es scheint demnach ein Wechsel der Struktur selbst bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur einzutreten.

Werden die bei niedriger Temperatur hergestellten Stoffe geschmolzen, wie auf Seite 238 beschrieben, und plötzlich abgeschreckt, so entstehen die H.T., die wie aus Abb. 2 hervorgeht, keine Ähn-

lichkeit mit dem Diagramm der H.T des Natrium–Calciumphosphats aufweisen, während sie unter sich ähnlich sind.

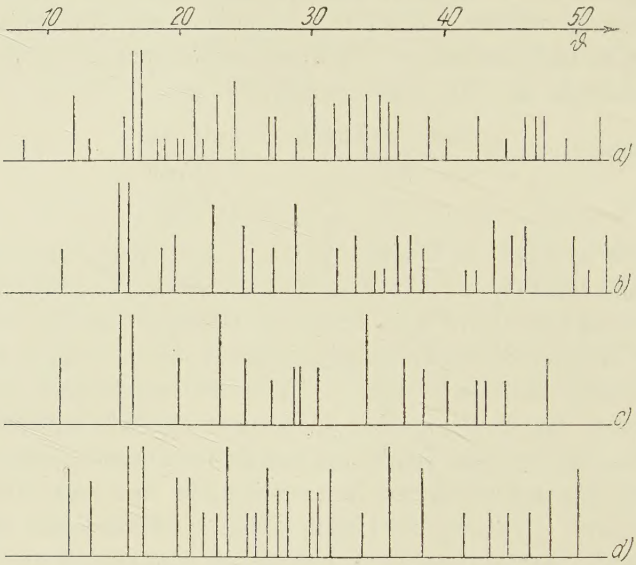

Abb. 1. Röntgendiagramme von Natrium–Erdalkaliphosphaten
a) $NaCaPO_4$ N.T.; *b)* $NaBaPO_4$ N.T.; *c)* $NaSrPO_4$ N.T.; *d)* $NaCaPO_4$ H.T.

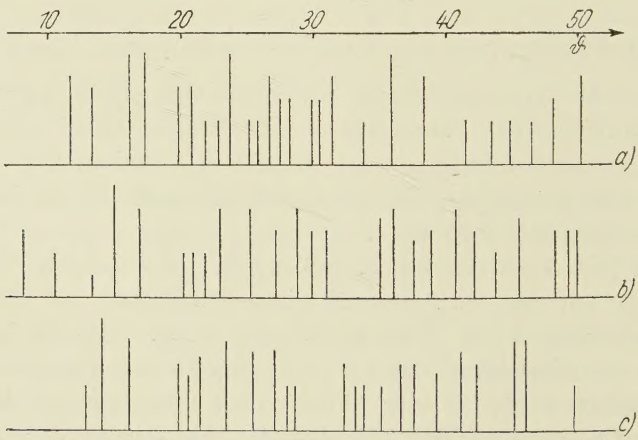

Abb. 2. Röntgendiagramme von Natrium–Erdalkaliphosphaten
a) $NaCaPO_4$ H.T.; *b)* $NaSrPO_4$ H.T.; *c)* $NaBaPO_4$ H.T.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Kaliumverbindungen. Die in Abb. 3 zusammengestellten Diagramme der Kalium–Erdalkaliphosphate zeigen ziemlich gute Übereinstimmung in den

Strukturen der bei Temperaturen von 900° zusammengesinterten Stoffe. Werden die Kalium–Strontium- und Kalium–Bariumphosphate geschmolzen und abgeschreckt, so entstehen neue Formen, die als H.T. anzusprechen sind und die sich von der einzigen bekannten Form des Kalium–Calciumphosphats gemäß Abb. 4 unter-

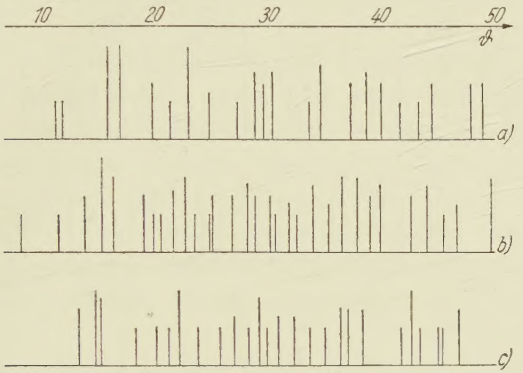

Abb. 3. Röntgendiagramme von Kalium–Erdalkaliphosphaten
a) $KCaPO_4$; *b)* $KSrPO_4$ N.T.; *c)* $KBaPO_4$ N.T.

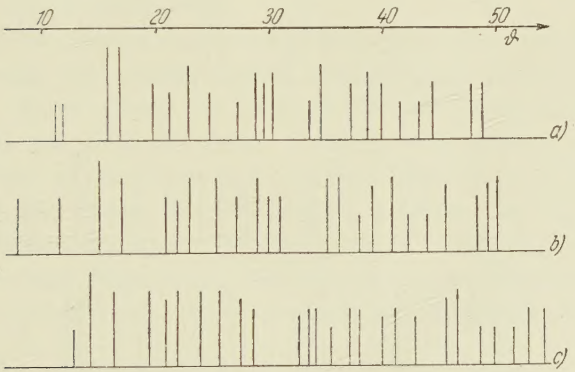

Abb. 4. Röntgendiagramme von Kalium–Erdalkaliphosphaten
a) $KCaPO_4$; *b)* $KSrPO_4$ H.T.; *c)* $KBaPO_4$ H.T.

scheiden. Besonders bemerkenswert ist die praktisch vollständige Übereinstimmung in den H.T. von Natrium–Strontium- und Natrium–Bariumphosphat einerseits mit Kalium–Strontium- und Kalium–Bariumphosphat andererseits. Dieselbe nahe Verwandtschaft zeigen auch die Diagramme der H.T. von Natrium–Calciumphosphat und der einzigen bekannten Form von Kalium–Calciumphosphat, was aus Abb. 5 ersichtlich ist.

Im Gegensatz zum Apatit, bei dem Calcium durch Strontium und Barium unter Beibehaltung der Apatitstruktur ersetzt werden kann, kann das Calcium im Natrium–Calciumphosphat zwar durch die beiden Erdalkalien Strontium und Barium ersetzt werden, aber

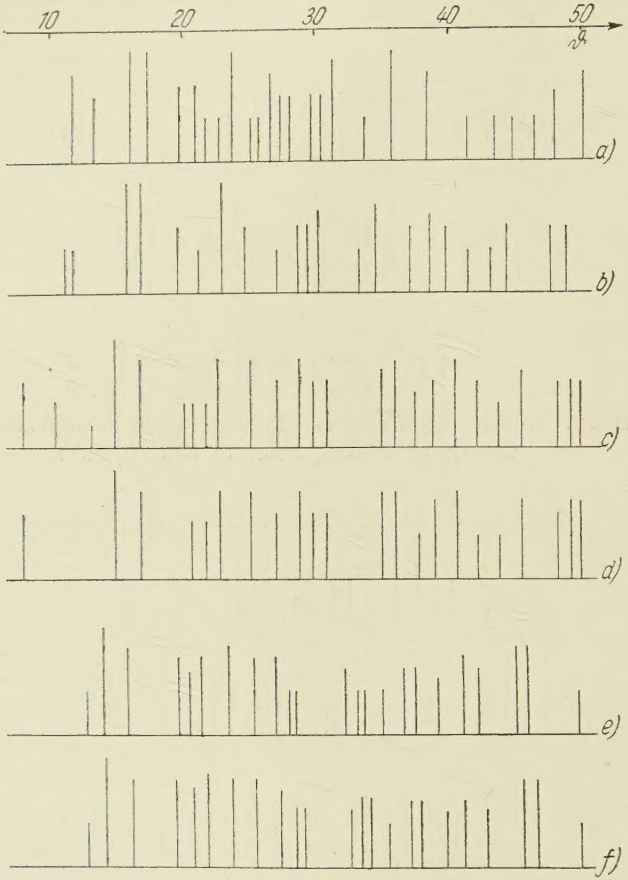

Abb. 5. Röntgendiagramme von Alkali-Erdalkaliphosphaten
a) $NaCaPO_4$ H.T.; *b)* $KCaPO_4$; *c)* $NaSrPO_4$ H.T.;
d) $KSrPO_4$ H.T.; *e)* $NaBaPO_4$ H.T.; *f)* $KBaPO_4$ H.T.

es treten dabei z. T. neue Gittertypen auf. Es scheint also das Gitter der N.T. des Natrium–Calciumphosphats gegen die verhältnismäßig großen Unterschiede der Ionenradien von Strontium und Barium besonders empfindlich zu sein, während dies bei der H.T. weniger der Fall zu sein scheint. Hieraus ist zu schließen, daß in der H.T. ein ziemlich elastisches Gitter vorliegt, was sich auch aus

der Ähnlichkeit der Diagramme der Natrium–Erdalkaliphosphate mit den Kalium–Erdalkaliphosphaten ergibt. Diese Beziehungen der Alkali–Erdalkaliphosphate untereinander müssen Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden, die für später vorgesehen sind.

Isomorpher Ersatz des Phosphors in Alkali–Calciumphosphat durch Silicium und Schwefel

a) Allgemeines und Darstellung

Wie in der Einleitung (vgl. S. 236) ausgeführt wurde, kann der Phosphor in Apatiten leicht ohne Strukturänderung durch Silicium oder Schwefel ersetzt werden. Dies ist dadurch möglich, daß die Ionenradien (Si^{4+} = 0,39 Å, P^{5+} = 0,32 Å, S^{6+} = 0,31 Å) untereinander nahezu gleich sind. Auf Grund dieser Tatsache war von vornherein anzunehmen, daß der Phosphor auch im Alkali–Calciumphosphat leicht durch Silicium und Schwefel vertreten werden könnte.

Eine derartige isomorphe Vertretung könnte vielleicht auch bei dem in der Thomasschlacke vorkommenden Silicocarnotit sowie bei anderen Silicophosphaten angenommen werden. Dahingehende Untersuchungen vgl. S. 246ff.

Wenn die Formel des Silicocarnotits geschrieben wird $Ca_5P_2SiO_{12}$, so entspricht sie nahezu einem verdreifachten Natrium–Calciumphosphat, wobei infolge des Ersatzes des Phosphors durch Silicium ein Ersatz des Natriums durch Calcium erfolgen muß (vgl. S. 247). In Analogie zu der zusammengefaßten Formel des Silicocarnotits ist daher die Frage des isomorphen Ersatzes des Phosphors im Natrium–Calciumphosphat geprüft worden, indem in der verdreifachten Formel $Na_3Ca_3P_3O_{12}$ der Phosphor durch Silicium und/oder Schwefel ersetzt wurde. Dabei sind folgende Kombinationen möglich:

P_3	P_2Si	PSi_2	Si_3	SiPS
P_3	P_2S	PS_2	S_3	

Infolge der Wertigkeitsunterschiede von Silicium, Phosphor und Schwefel treten Ladungsverschiedenheiten auf, die durch Änderung des Verhältnisses Alkali : Calcium wieder ausgeglichen werden. Hiernach ergaben sich folgende Mischverbindungen:

$Na_3Ca_3P_3O_{12}$ Natrium–Calciumphosphat $Na_3Ca_3P_3O_{12}$
$Na_2Ca_4P_2SiO_{12}$ $Na_4Ca_2P_2SO_{12}$
$NaCa_5PSi_2O_{12}$ $Na_5CaPS_2O_{12}$
$Ca_3Si_3O_{12}$ Ca-ortho-Silikat $Na_3S_3O_{12}$ Na-Sulfat
$Na_3Ca_3SiPSO_{12}$

Für die Kaliumverbindungen gelten die analogen Formeln.

Als Ausgangsstoffe zur Darstellung der Alkali–Calcium-Mischverbindungen dienten Calciumpyrophosphat, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Natrium- bzw. Kaliumsulfat und Natrium- bzw. Kaliumcarbonat. Die fein gepulverten Stoffe wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt (vgl. Tab. 1) und durch mehrfaches Sieben vollständig homogenisiert. Hierauf wurden sie in einem Aluminiumoxydschiffchen

Tabelle 1

Isomorpher Ersatz des Phosphors durch Silicium und Schwefel in Alkali–Calciumphosphat

Mischverbindung	Dargestellt aus Molen					Temp. in °	Zeit in Std.	
	$Ca_2P_2O_7$	$CaCO_3$	SiO_2	Na_2SO_4	Na_2CO_3			
$NaCa_5Si_2PO_{12}$	1	8	4	—	1	1300	3	gesintert
$Na_2Ca_4SiP_2O_{12}$	1	2	1	—	1	1300	3	„
$Na_3Ca_3SiPSO_{12}$	1	4	2	2	1	1300	1	geschmolz.
$Na_4Ca_2P_2SO_{12}$	1	—	—	1	1	1250	1	„
$Na_5CaPS_2O_{12}$	1	—	—	4	1	1200	$^1/_2$	„
				K_2SO_4	K_2CO_3			
$KCa_5Si_2PO_{12}$	1	8	4	—	1	1270	3	gesintert
$K_2Ca_4SiPO_{12}$	1	2	1	—	1	1270	3	„
$K_3Ca_3SiPSO_{12}$	1	4	2	2	1	1270	2	„
$K_4Ca_2P_2SO_{12}$	1	—	—	1	1	1250	2	„
$K_5CaPS_2O_{12}$	1	—	—	4	1	1250	$^1/_4$	geschmolz.

auf die in Tab. 1 angegebenen Temperaturen erhitzt. Dabei sinterten die Siliciumverbindungen nur schwach, während die Schwefelverbindungen leicht schmolzen. Nach einiger Zeit wurde nochmals pulverisiert und geglüht.

b) Röntgenographische Untersuchung

Die erhaltenen Stoffe wurden röntgenographisch untersucht. Hierbei erwies sich, daß bei den angewandten Temperaturen, die bei den Silicium-Verbindungen noch erheblich unter dem Schmelzpunkt lagen, bei den Natrium–Calcium-Mischverbindungen stets die H.T. entstanden war, während dies nach den bisherigen Erfahrungen bei reinem Natrium–Calciumphosphat nur durch Abschrecken der Schmelze möglich ist. Auch die schwefelhaltigen Verbindungen treten vorzugsweise in der H.T. auf. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei einigen Stoffen die H.T. auch bei Temperaturen unterhalb 1000° gebildet wird. Näheres darüber kann erst später in anderem Zusammenhang mitgeteilt worden. Es scheint jedoch, daß die H.T. bei Anwesenheit von Silicium und Schwefel leichter

als bei deren Abwesenheit entstehen kann. Die jeweils zwei Mischverbindungen

und $Na_2Ca_4SiP_2O_{12}$ $NaCa_5Si_2PO_{12}$
$Na_4Ca_2P_2SO_{12}$ $Na_5CaPS_2O_{12}$

stimmen miteinander praktisch völlig überein. Auch das Diagramm der H.T. von $Na_3Ca_3SiPSO_{12}$ ist weitgehend diesen Stoffen ähnlich (vgl. Abb. 6). Demnach ist ein isomorpher Ersatz des Phosphors durch Silicium oder Schwefel und der damit zwangläufig verbundene Austausch von Natrium durch Calcium und umgekehrt in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats ohne weiteres möglich. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich auch von den Mischverbindungen die N.T. gewinnen, deren eingehende Untersuchung einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den durch isomorphen Ersatz entstandenen Mischverbindungen des Kalium–Calciumphosphats. Die Silicophosphate $K_2Ca_4SiP_2O_{12}$ und $KCa_5Si_2PO_{12}$ entsprechen dem Kalium–Calciumphosphat, während das Röntgendiagramm des Stoffes $K_3Ca_3SiPSO_{12}$ stärkere Abweichungen zeigt (vgl. Abb. 7, S. 246).

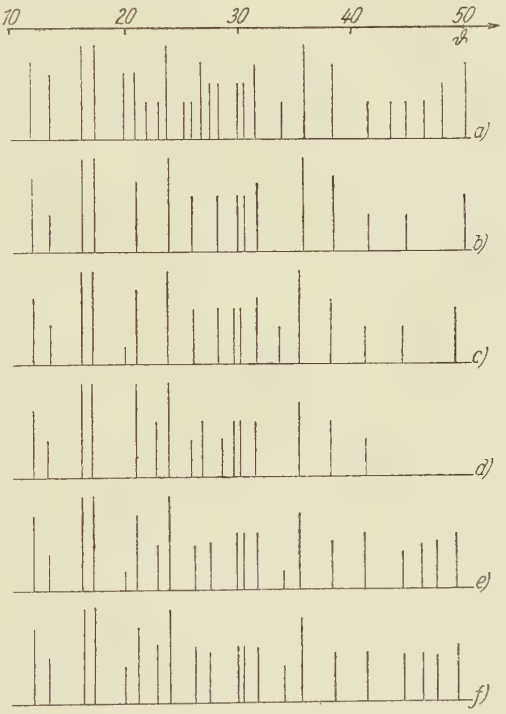

Abb. 6. Röntgendiagramme von Natrium–Calcium–Silico–Sulfophosphaten

a) $NaCaPO_4$ H.T.; *b)* $Na_2Ca_4SiP_2O_{12}$ H.T.; *c)* $NaCa_5Si_2PO_{12}$ H.T.; *d)* $Na_3Ca_3SiPSO_{12}$ H.T.; *e)* $Na_4Ca_2P_2SO_{12}$ H.T.; *f)* $Na_5CaPS_2O_{12}$ H.T.

Noch wesentlich stärkere Abweichungen weisen die Diagramme der beiden Sulfophosphate $K_4Ca_2P_2SO_{12}$ und $K_5CaPS_2O_{12}$ auf, die weder mit einer Form des Natrium–Calciumphosphats noch mit Kalium–Calciumphosphat in Übereinstimmung

zu bringen sind. Die Diagramme sind sehr linienreich, was darauf schließen läßt, daß entweder ein niedriger symmetrisches Gitter vorliegt oder aber daß in diesem Falle überhaupt keine Mischverbindung vom Typus eines Alkali-Calciumphosphats entstehen kann (vgl. Abb. 7).

Als Grund für das verschiedene Verhalten der Kaliumverbindungen gegenüber den Natriumverbindungen ist wahrscheinlich der weit größere Ionenradius des Kaliums anzusehen (1,33 gegenüber 0,92 Å des Natriums). Bei niedrigem Kaliumgehalt tritt das Diagramm des Kalium–Calciumphosphats auf. Bei mittlerem Kaliumgehalt, wie z. B. bei $K_3Ca_3SiPSO_{12}$ ist das Diagramm des Kalium–Calciumphosphats noch nahezu erhalten, während bei höherem Kaliumgehalt, wie er zwangsläufig in den Kalium–Calcium–Sulfophosphaten, also den siliciumfreien Stoffen auftritt, die Bildung der Kalium–Calciumphosphatstruktur nicht mehr möglich ist. Es scheint in diesem Falle die Grenze der isomorphen Vertretbarkeit erreicht zu sein.

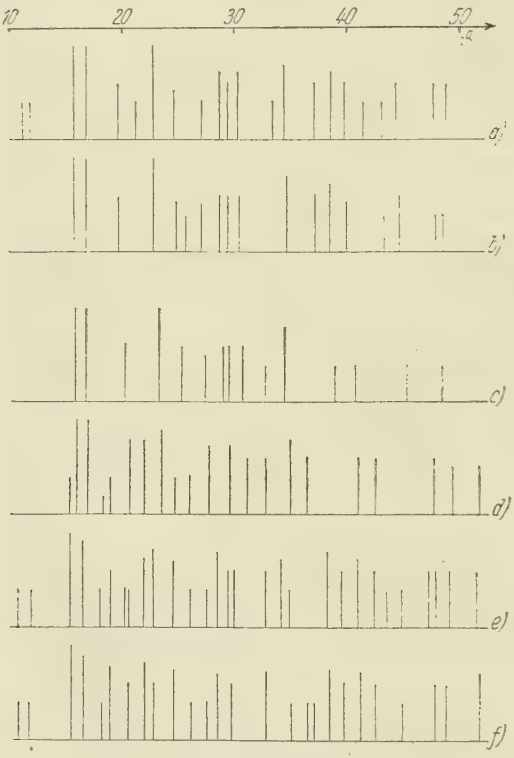

Abb. 7. Röntgendiagramme von Kalium–Calcium–Silico–Sulfophosphaten

a) $KCaPO_4$; *b)* $K_2Ca_4SiP_2O_{12}$ H.T.;
c) $KCa_2Si_2PO_{12}$ H.T.; *d)* $K_3Ca_3SiPSO_{12}$ H.T.;
e) $K_4Ca_2P_2SO_{12}$ H.T.; *f)* $K_5CaPS_2O_{12}$ H.T.

Natrium–Calcium–Silico–Sulfophosphate mit von der Idealformel abweichender Zusammensetzung

Bei dem Ersatz des Phosphors im Natrium–Calciumphosphat durch Silicium und/oder Schwefel können infolge des notwendigen Wertigkeitsausgleichs Stoffe entstehen, deren Zusammensetzung nicht mehr der Formel $Me^{I}Me^{II}XO_4$ entspricht, sondern bei denen die Summe

der Metallionen kleiner als zwei ist. Es muß bei diesen Verbindungen die Annahme gemacht werden, daß im Kristallgitter alle Sauerstoffplätze und die Plätze der X-Atome besetzt sind. Dann müssen, wenn nicht mehr zwei Metallionen vorhanden sind, deren Gitterplätze zum Teil unbesetzt bleiben. Mit anderen Worten: es treten an den Gitterplätzen der Kationen zweiter Art (nach F. Machatschki) Leerstellen auf.

Im ternären System CaO–P_2O_5–SiO_2 ist von G. Trömel[1]) eine Phase mit der Formel $9\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3\,SiO_2$ beschrieben worden, die in der H.T. des Natrium Calciumphosphats kristallisiert. Wenn die Summenformel dieser Phase $Ca_9Si_3P_2O_{20}$ durch 5 dividiert wird, wobei gleichzeitig angenommen wird, daß Phosphor und Silicium im Gitter gleichwertige Stellen einnehmen können, so folgt als Formel $Ca_{1,8}XO_4$. Für diese Phase ist von G. Trömel[2]) auch die Formel $16\,CaO \cdot 2\,P_2O_5 \cdot 5\,SiO_2$ entsprechend $Ca_{1,6}XO_4$ sowie von Nagelschmitt[3]) die Formel $7\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2\,SiO_2$ entsprechend $Ca_{1,75}XO_4$ und schließlich von Schleede[4]) $6\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2\,SiO_2$ vorgeschlagen worden. Aus den für die drei ersten Formeln errechneten einfachen Formeln geht hervor, daß es sich um Gitter mit Leerstellen handeln muß. Der von Schleede angegebene Stoff, der ebenfalls in der H.T. kristallisiert, läßt sich nicht ohne weiteres in dieses Schema einordnen.

Alle diese Silicophosphate wie auch der Silicocarnotit $5\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ sind in Zitronensäure löslich wie das Natrium–Calciumphosphat. Es scheint also ein Zusammenhang zwischen dieser Löslichkeit und der Kristallstruktur der Silico-Phosphate einerseits und des Natrium–Calciumphosphats andererseits zu bestehen. Es sind daher von A. Schleede und Mitarbeitern[4]) Untersuchungen angestellt worden über das Auftreten gleichartiger Strukturen bei Silico-Phosphaten, wobei sich ergeben hat, daß ein bestimmter Gehalt an Silicium für das Zustandekommen der H.T. maßgebend ist. Bemerkenswerterweise ist aber die Kristallstruktur des in der Thomasschlacke vorkommenden Silicocarnotits eine völlig andere als die der beiden Formen des Natrium–Calciumphosphats bzw. der Calcium–Silicophosphate. Hier scheint also zunächst kein näherer Zusammenhang zwischen Zitronensäurelöslichkeit und Struktur

[1]) G. Trömel u. F. Körber, Arch. Eisenhüttenwesen **7** (1933), 7.

[2]) G. Trömel, Briefliche Mitteilung.

[3]) G. Nagelschmitt, Chem. Soc. 1937, I, 866.

[4]) A. Schleede, Mitt. Bezirksver. Großberlin u. Mark 1937 Nr. 9; Angew. Chem. **50** (1937), 613.

zu bestehen. Man kann jedoch formal die Formel des Silicocarnotits deuten als entstanden durch isomorphen Ersatz im Natrium–Calciumphosphat unter Auftreten von Leerstellen gemäß der Formel $Ca_{1^2/_3}XO_4$.

Um die Verhältnisse bei den Silicophosphaten aufklären zu helfen und um neue Erkenntnisse zu gewinnen, wurden Versuche unternommen, bei denen alkalihaltige Silico- und Sulfophosphate gewonnen wurden. Durch Zusammensintern oder Schmelzen von Stoffen, die in Tab. 2 angegeben sind, wurden folgende Mischverbindungen dargestellt:

1. $NaCa_4P_3O_{12} \sim Na_{1/3}Ca_{4/3}XO_4$
2. $Ca_5P_2SiO_{12} \sim Ca_{1^2/_3}XO_4$
3. $NaCa_4SiPSO_{12} \sim Na_{1/3}Ca_{4/3}XO_4$
1. $NaCa_4P_3O_{12} \sim Na_{1/3}Ca_{4/3}XO_4$
4. $Na_2Ca_3P_2SO_{12} \sim Na_{2/3}CaXO_4$
5. $Na_3Ca_2PS_2O_{12} \sim NaCa_{2/3}XO_4$
6. $Na_4CaS_3O_{12} \sim Na_{4/3}Ca_{1/3}XO_4$
7. $Na_4Ca_3P_2S_2O_{16} \sim NaCa_{3/4}XO_4$
8. $Na_6Ca_3P_2S_3O_{20} \sim Na_{6/5}Ca_{3/5}XO_4$
9. $Na_8CaS_5O_{20} \sim Na_{8/5}Ca_{1/5}XO_4$

Tabelle 2

Isomorpher Ersatz des Phosphors durch Silicium und Schwefel in Stoffen, die Leerstellen aufweisen

Nr.	Mischverbindung	Dargestellt aus Molen						Temp. in °	Zeit in Std.	
		$Ca_2P_2O_7$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	SiO_2	Na_2SO_4	Na_2CO_3			
1	$NaCa_4P_3O_{12}$	3	2	—	—	—	1	1250	3	gesintert
2	$Ca_5P_2SiO_{12}$	1	3	—	1	—	—	etw. 1500	—	am Stäbchen geschmolzen
3	$NaCa_4SiPSO_{12}$	1	4	1	2	—	1	etw. 1500	—	
4	$Na_2Ca_3P_2SO_{12}$	1	1	—	—	1	—	1300	1	geschmolzen
5	$Na_3Ca_2PS_2O_{12}$	1	—	2	—	2	1	1000	1	„
6	$Na_4CaS_3O_{12}$	—	—	1	—	2	—	1000	1	„
7	$Na_4Ca_3P_2S_2O_{16}$	1	1	—	—	2	—	950	1	„
8	$Na_6Ca_3P_2S_3O_{20}$	1	1	—	—	3	—	900	2	gesintert
9	$Na_8CaS_5O_{20}$	—	—	1	—	4	—	1000	1	geschmolzen

Es sei vorausgeschickt, daß sämtliche in der Zusammenstellung enthaltenen Stoffe in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats kristallisieren, wie aus der Abb. 8 ersichtlich ist.

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Stoff Nr. 2. dessen Zusammensetzung dem Silicocarnotit vollständig entspricht, aus seiner Schmelze in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats

kristallisiert. Es existiert demnach also eine in der H.T. kristallisierende Phase eines Silicophosphats von der Zusammensetzung des Silicocarnotits, während die der N.T. des Natrium–Calciumphosphats entsprechende Form nicht bekannt ist. Das Röntgendiagramm des

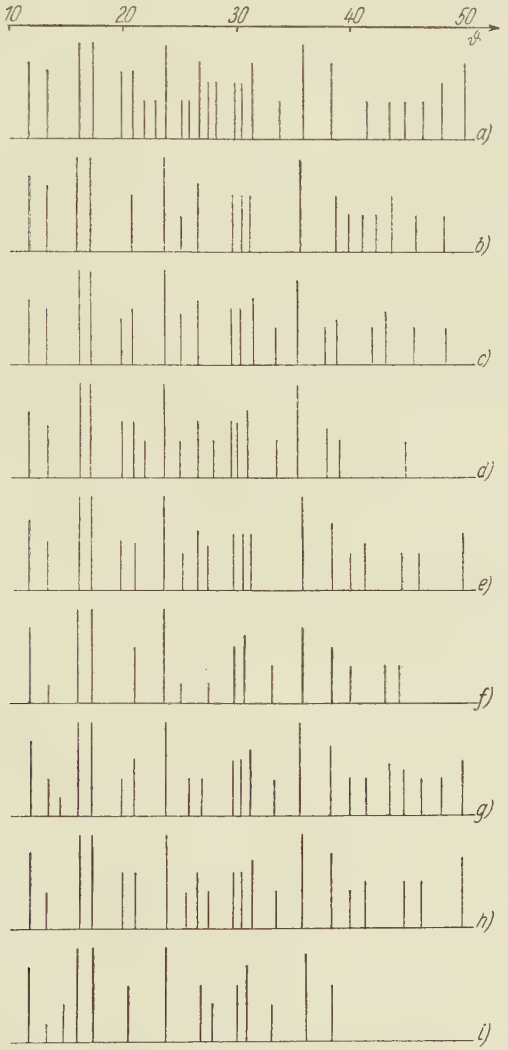

Abb. 8. Röntgendiagramme von Natrium–Calcium–Silico–Sulfophosphaten und Natrium–Calciumsulfat

a) $NaCaPO_4$ H.T. *b)* $NaCa_4P_3O_{12}$ (Nr. 1) *c)* $Ca_5P_2SiO_{12}$ H.T.(Nr. 2)
d) $NaCa_4SiPSO_{12}$ (Nr. 3) *e)* $Na_2Ca_3P_2SO_{12}$ (Nr. 4) *f)* $Na_3Ca_2PS_2O_{12}$ (Nr. 5)
g) $Na_4Ca_3P_2S_2O_{12}$ (Nr. 7) *h)* $Na_6Ca_3P_2S_3O_{12}$ (Nr. 8) *i)* $Na_3CaS_5O_{20}$ (Nr. 9)

aus der Thomasschlacke isolierten Silicocarnotits ist wesentlich anderer Art. Gegenüber der Formel des Natrium–Calciumphosphats weist die Formel des Silicocarnotits eine verhältnismäßig große Anzahl von Leerstellen auf, indem nämlich $^1/_6$ der Metallionenplätze unbesetzt sein muß. Es hat den Anschein, als wäre die H.T. selbst bei so großen Gitterstörungen noch beständig, während es die N.T. weniger zu sein scheint, so daß der Silicocarnotit der Thomasschlacke, der nicht aus dem Schmelzfluß entsteht, ein anderes Kristallgitter aufweist. Hierüber werden erst weitere Untersuchungen Aufschluß geben können.

Wenn in dem in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats kristallisierenden Silicophosphat $9\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3\,SiO_2 = Ca_9Si_3P_2O_{20}$ das Silicium durch Schwefel ersetzt wird, so entsteht nach dem durch den Wertigkeitswechsel bedingten Austausch von Calcium gegen Natrium ein Stoff der Zusammensetzung $Na_6Ca_3P_2S_3O_{20}$ (Nr. 8). Der gemäß Tabelle 2 aus den Komponenten synthetisierte Stoff kristallisiert ebenfalls entsprechend Abb. 8 Diagramm *h*) in der H.T. Wird nunmehr in dem Stoff 8 auch noch der Phosphor durch Schwefel ersetzt und wiederum entsprechend Calcium durch Natrium, so entsteht eine Mischverbindung der Formel $Na_8CaS_5O_{20}$ (Nr. 9), die, wie Abb. 8 zeigt, wiederum in der H.T. kristallisiert. Dieses Natrium–Calciumsulfat ist von H. Müller und Mitarbeitern[1]) im System Na_2SO_4–$CaSO_4$ als einzige Verbindung zwischen diesen beiden Komponenten aufgefunden und als hexagonal kristallisierend beschrieben worden.

Vergleicht man die Formeln $Na_8CaS_5O_{20}$ und $Ca_9P_2Si_3O_{20}$, so findet man, daß jeweils 9 Metallstellen und 5 Nichtmetallstellen vorhanden sind. Es ergibt sich also eine vollkommene Analogie zwischen einem Silicophosphat und einem Sulfat, wobei wiederum zum Wertigkeitsausgleich an Stelle des zweiwertigen Calciums das einwertige Natrium getreten ist. Es liegen also die vollkommen gleichen Verhältnisse vor, wie sie von R. Klement beim Apatit und Sulfatapatit (vgl. S. 236) gefunden worden sind. Es ist demnach möglich, die für die Phosphate gültigen Strukturen vollständig aufrechtzuerhalten, wenn der Phosphor ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt wird. Bemerkenswert ist überdies, daß die Hochtemperaturstrukturen sowohl des Silicophosphates $Ca_9P_2Si_3O_{20}$ und des Sulfats $Na_8CaS_5O_{20}$ weitgehend analog sind der des Natrium–Calciumphosphats, obwohl Leerstellen im Gitter auftreten. Allerdings ist die Verteilung der Intensitäten infolge der verschiedenen Ionen etwas verschieden.

[1]) H. Müller u. Mitarb., Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil. Bd. 30 (1914), 1.

Es ist auch in Analogie zu dem Silicophosphat Nr. 2 (Zusammensetzung des Silicocarnotits) durch Ersatz des Siliciums und Phosphors durch Schwefel ein Stoff der Zusammensetzung $Na_4CaS_3O_{12}$ (Nr. 6) erschmolzen worden, der ebenfalls in der H.T. kristallisiert und der auch als ein Natrium–Calciumsulfat im System Na_2SO_4–$CaSO_4$ vorkommen sollte. In dieser Richtung unternommene Versuche zeigten aber in Bestätigung der Angaben von H. Müller[1]), daß eine derartige Verbindung in diesem System nicht auftritt. Vielmehr scheidet ein Schmelzgemisch der Komponenten in dem für das Zustandekommen des Stoffes Nr. 6 erforderlichen Mischungsverhältnis beim Kristallisieren überschüssiges Calciumsulfat aus, sodaß wiederum die Verbindung Nr. 9 entsteht, entsprechend der Gleichung:

$$4\,Na_2SO_4 + 2\,CaSO_4 = Na_8CaS_5O_{20} + 1\,CaSO_4$$

Es läßt sich also ein dem Silicocarnotit entsprechender „Sulfocarnotit" nicht erhalten, sondern es entsteht das dem Silicophosphat $Ca_9P_2Si_3O_{20}$ entsprechende Sulfoanalogon. Auf Folgerungen aus dieser Beobachtung wird in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Es verdient noch auf die Verbindung Nr. 7 besonders hinzuweisen, die das Sulfoanalogon der von G. Nagelschmitt[2]) aufgestellten Silico–Phosphatformel $7\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2\,SiO_2$ darstellt. Auch die Verbindung 7 kristallisiert in der H.T.

Über die Stoffe Nr. 3, 4 und 5 ist nichts Besonderes zu sagen. Ihre Entstehung durch isomorphen Ersatz ergibt sich aus obiger Zusammenstellung. Die Verbindung Nr. 1 ist aufzufassen als ein Natrium–Calciumphosphat mit einem Überschuß an Calcium und einem Unterschuß an Natrium, wobei aber trotzdem noch nicht alle Metallstellen besetzt sind.

Es folgt also aus all diesen Versuchen, daß wie bei den Apatiten auch in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats ein weitgehender isomorpher Austausch der Bauelemente ohne Änderung des Gitters möglich ist, selbst wenn Störungen des Gitters durch Leerstellen hervorgerufen werden. Es ist in der vorliegenden Arbeit allerdings nur die H.T. untersucht worden, jedoch besteht wohl kaum ein Zweifel, daß auch die N.T. zum isomorphen Ersatz geeignet ist. Hierüber werden Untersuchungen durchgeführt werden.

---

[1]) H. Müller u. Mitarb., Neues Jb. Mineral., Geol. Pälaont., Beil. Bd. 30 (1914), 1.

[2]) G. Nagelschmitt, Chem. Soc. 1937, I, 866.

Es ergibt sich ferner aus der großen Ähnlichkeit der Gitterstruktur der Mischverbindungen mit Leerstellen, daß die Aufstellung starrer Formeln für die Silicophosphate oder die Feststellung der genauen chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Kristallisationen von Silicophosphaten[1]) keine Bedeutung hat. Es handelt sich hier offenbar um ein großes Homogenitätsgebiet im System CaO–P_2O_5–SiO_2, innerhalb dessen viele Phasen wechselnder Zusammensetzung auftreten können. Alle diese Phasen lassen sich aber auf einen einfachen Gittertyp zurückführen, nämlich auf die H.T. des Natrium–Calciumphosphats, wobei nur infolge isomorphen Ersatzes des Phosphors durch Silicium und des dadurch notwendigen Austausches des Natriums durch Calcium Fehlstellen im Gitter auftreten können. Das gleiche gilt für den Ersatz des Phosphors durch Schwefel. Die meisten Patentschriften über die Herstellung von Glühphosphaten, wie z. B. vom „Rhenaniaphosphat" schreiben für die Mischung von Phosphat und Kieselsäure solche Mengen vor, daß das über die Verbindung $NaCaPO_4$ hinausgehende Calciumoxyd als Calciumsilikat gebunden wird. Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß Calciumsilikat nicht neben Natriumcalciumphosphat vorliegt, sondern daß Mischkristallbildung eintritt, wobei jedoch nach den bisher bekannten Strukturuntersuchungen über diese Glühphosphate die N.T. des Natrium–Calciumphosphats auftritt. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Bedingungen des isomorphen Ersatzes für diese Form die analogen sind, wie für die hier untersuchte H.T. So erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die hier mitgeteilten Untersuchungen, die weiter auszubauen sind, das umfangreiche Gebiet der technischen Glühphosphate in weitgehendem Maße werden aufklären können.

Zusammenfassung

1. Es wurden die dem Natrium–Calcium- und Kalium–Calciumphosphat analogen Verbindungen des Strontiums und Bariums dargestellt. Diese treten z. T. in zwei Formen, einer Nieder- und einer Hochtemperaturform auf, die mit den entsprechenden Formen der Calciumverbindungen bis zu einem gewissen Grade übereinstimmen. Dies gilt besonders für die H. T. Weitere Untersuchungen werden die Beziehungen zwischen den einzelnen Alkali–Erdalkaliphosphaten aufzuklären haben.

2. Im Natrium–Calciumphosphat läßt sich der Phosphor leicht durch Silicium und Schwefel ersetzen unter Beibehaltung der Struktur.

[1]) A. Schleede, Angew. Chem. **53** (1940), 65.

Bevorzugt bildet sich in diesen Mischverbindungen die Hochtemperaturform des Natrium–Calciumphosphates.

3. Dieser isomorphe Ersatz des Phosphors ist im Kalium–Calciumphosphat nicht in allen Verhältnissen ohne Änderung der Gitterstruktur durchführbar.

4. Die Struktur des Natrium–Calciumphosphats bleibt auch dann noch erhalten, wenn nicht mehr alle Metallstellen im Gitter besetzt sind. Die Untersuchungen erstreckten sich hierbei auf Natrium–Calcium–silicophosphate, -silico–sulfophosphate und -sulfophosphate. Bei der schon früher beschriebenen Verbindung $Na_8CaS_5O_{20}$ wurde festgestellt, daß ebenfalls die H. T. des Natrium–Calciumphosphats vorliegt. Damit zeigen sich wieder wie im Falle des Apatits die weitgehenden Möglichkeiten des isomorphen Ersatzes in den Phosphaten.

5. Durch die nahen Beziehungen, die das Natrium–Calciumsulfat $Na_8CaS_5O_{20}$ zu Calciumsilicophosphaten besitzt, eröffnet sich die Möglichkeit, diese technisch und wissenschaftlich gleich wichtigen Stoffe unter neuen Gesichtspunkten zu untersuchen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei bestens gedankt für die Beschaffung der Röntgenapparatur.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dozent Dr. R. Klement in der Zeit von Juni 1939 bis Juli 1940 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, die ständige Förderung der Arbeit sowie für das mir persönlich stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dozent Dr. R. Mosebach, der mir in freundlicher Weise bei der Untersuchung von Abkühlungskurven entgegenkam.

Lebenslauf

Am 29. September 1916 wurde ich, Franz Steckenreiter, als Sohn des Steindruckers Peter Josef Steckenreiter und seiner Ehefrau Maria Josefine geb. Koser in Nieder-Roden, Kreis Dieburg, geboren. Nach sechsjährigem Besuch der Grundschule in Nieder-Roden trat ich Ostern 1928 in die Quinta des Humanistischen Gymnasiums zu Offenbach am Main ein; dort bestand ich Ostern 1936 die Reifeprüfung. Vom 1. April bis 30. September 1936 genügte ich meiner Arbeitsdienstpflicht. Vom Wintersemester 1936/37 ab widmete ich mich an der Universität Frankfurt a. Main dem Studium der Chemie. Das erste chemische Verbandsexamen bestand ich im April 1938, das zweite im Mai 1939. In der Zeit von Juni 1939 bis Juli 1940 führte ich bei Herrn Dozent Dr. R. Klement meine Doktorarbeit durch.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Jander, Klement, Royen, Borsche, Schumacher, Meissner, Czerny, Magnus, Nacken, Mosebach. Ihnen allen fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet.

Dem Reichsstudentenwerk möchte ich auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung meines Studiums herzlich danken.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 208/40